

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006134

International filing date: 30 March 2005 (30.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-234961  
Filing date: 12 August 2004 (12.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 16 June 2005 (16.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 8 月 1 2 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 3 4 9 6 1

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 2 3 4 9 6 1  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 三菱住友シリコン株式会社  
三菱マテリアル株式会社

2 0 0 5 年 6 月 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P6402  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C23F 4/00  
H01L 21/3065

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内  
【氏名】 藤原 秀樹

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内  
【氏名】 池澤 一浩

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内  
【氏名】 田口 裕章

【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社  
三田工場内  
【氏名】 岩元 尚文

【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社  
三田工場内  
【氏名】 石井 利昇

【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県三田市テクノパーク12-6 三菱マテリアル株式会社  
三田工場内  
【氏名】 米久 孝志

【特許出願人】  
【識別番号】 302006854  
【氏名又は名称】 三菱住友シリコン株式会社

【特許出願人】  
【識別番号】 000006264  
【氏名又は名称】 三菱マテリアル株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100076679  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 富田 和夫

【選任した代理人】  
【識別番号】 100094824  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 鴨井 久太郎  
【電話番号】 03-3233-1676  
【連絡先】 担当

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2004-108731  
【出願日】 平成16年 4月 1日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 009173  
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【包括委任状番号】	9708620	

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

原子比で、ボロン：3 ～ 1 1 p p b a を含有し、さらに燐および砒素の内の 1 種または 2 種の合計を 0 . 5 ～ 6 p p b a を含有するシリコン単結晶からなることを特徴とする耐久性に優れたプラズマエッチング用シリコン電極板。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐久性に優れたプラズマエッチング用シリコン電極板

【技術分野】

【0001】

この発明は、耐久性に優れたプラズマエッチング用シリコン電極板に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、半導体集積回路を製造する際に、シリコンウエハ上に形成された層間絶縁膜をエッチングする必要があるが、この層間絶縁膜付きシリコンウエハ（以下、ウエハと呼ぶ）をエッチングするためにプラズマエッチング装置が使用されているが、装置内の電極材としてシリコンが使用されている。そのプラズマエッチング用シリコン電極板は、図1の一部断面概略説明図に示されるように、シリコン単結晶板の厚さ方向に平行に貫通細孔ガス穴5が設けられた構造を有している。このプラズマエッチング用シリコン電極板1は真空容器（図示せず）内のほぼ中央に固定し、一方、架台6の上にウエハ4を載置し、エッチングガス7を貫通細孔ガス穴5を通してウエハ4に向かって流しながら高周波電圧を印加することによりプラズマエッチング用シリコン電極板1とウエハ4の間にプラズマ2を発生させ、このプラズマ2がウエハ4に作用させてウエハ4の表面をエッチングするようになっている。

【0003】

プラズマエッチング用シリコン電極板1を用いてプラズマエッチングを行うと、プラズマ2に接する貫通細孔ガス穴5の端部開口部に局所的に集電部分が発生し、この部分が優先的に消耗してプラズマエッチング用シリコン電極板1の厚さ方向に平行に設けられている貫通細孔ガス穴5は、図2に示されるように、プラズマ2に接する面の貫通細孔ガス穴5が下広がりになるように拡大消耗し、消耗穴3が形成される。

従来のシリコン単結晶板からなるプラズマエッチング用シリコン電極板1は、消耗穴3が生成しやすく、プラズマエッチング操作による消耗穴3が生成することにより均一な径を有する貫通細孔ガス穴5の長さaが減少し、その為にウエハのエッチングが不均一になりやすい。

【0004】

かかる問題点を解決するために、P、As、Sb、Bの内のいずれか1種のドーパントを0.01ppm～5質量%含有させたシリコンからなるプラズマエッチング用シリコン電極板が提供されている。このドーピングされたシリコン単結晶板からなるプラズマエッチング用シリコン電極板は電気伝導性に優れ、そのために局所的集電部分の発生による消耗穴3の形成が抑えられ、したがって、貫通細孔ガス穴5の消耗が減少し、エッチングガスの流れが均一となり、寿命が延びるといわれている（特許文献1または2参照）。

【特許文献1】 特開平8-37179号公報

【特許文献2】 特開平10-17393号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、かかる消耗穴3は長時間プラズマエッチングを行うことにより発生することは避けられず、特に、近年、プラズマ2の密度を均一に保持しウエハ4のエッチングを一層均一に保つことが要求されるようになると、一枚のプラズマエッチング用シリコン電極板1を使用する時間が短く、プラズマエッチング用シリコン電極板1に形成された消耗穴3の生成量に面内ばらつきが発生し、早期に交換しなければならない。そして交換したプラズマエッチング用シリコン電極板1はスクラップとなるために無駄な使い方がなされている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

そこで、本発明者等は、かかる観点から、長時間プラズマエッチングを行っても貫通細孔ガス穴の消耗（すなわち、消耗穴の生成）が少ない耐久性に一層優れ、消耗穴の面内分布が少ないプラズマエッチング用シリコン電極板を得るべく研究を行った結果、

（イ）ボロンまたは燐を単独で含むシリコン単結晶板よりも、ボロン並びに燐および砒素の内の１種または２種を共存して含むシリコン単結晶板からなるプラズマエッチング用シリコン電極板の方が貫通細孔ガス穴の消耗が一層少なくなるとともに、面内の消耗ばらつきが小さくなる、

（ロ）これらの含有量は原子比でボロン：３～１１ｐｐｂａ、燐および砒素の内の１種または２種の合計：０．５～６ｐｐｂａの範囲内であることが好ましい、という研究結果が得られたのである。

#### 【０００７】

この発明は、かかる研究結果に基づいてなされたものであって、

原子比で、ボロン：３～１１ｐｐｂａを含有し、さらに燐および砒素の内の１種または２種の合計を０．５～６ｐｐｂａを含有するシリコン単結晶からなる耐久性に優れたプラズマエッチング用シリコン電極板、に特徴を有するものである。

#### 【０００８】

この発明のプラズマエッチング用シリコン電極板に含まれるボロン並びに燐および砒素の内の１種または２種の合計の含有量を、ボロン：３～１１ｐｐｂａ、燐および砒素の内の１種または２種の合計：０．５～６ｐｐｂａに定めたのは、原子比で、ボロン：３ｐｐｂａ未滿、燐および砒素の内の１種または２種の合計：０．５ｐｐｂａ未滿では消耗量に関して所望の効果が得られず、一方、ボロン：１１ｐｐｂａを越え、燐および砒素の内の１種または２種の合計が６ｐｐｂａを越えて含有すると、エッチングプレートの面内分布が不均一になるので好ましくないという理由によるものである。

#### 【発明の効果】

#### 【０００９】

この発明のプラズマエッチング用シリコン電極板を使用すると、貫通細孔の消耗量が均一になり、従来よりも長時間均一なプラズマエッチングを行うことができることから、プラズマエッチングによるプラズマエッチング用シリコン電極板の交換回数を大幅に減らすことができ、半導体装置産業の発展に大いに貢献しうるものである。

#### 【発明を実施するため最良の形態】

#### 【００１０】

##### 実施例１

純度：１１ＮのＳｉ原料を溶解し、ＢおよびＰを初期ドーブしてＢおよびＰをそれぞれＢ：１～１５ｐｐｂａ、Ｐ：１～１０ｐｐｂａ含むＳｉ溶湯を作製し、このＳｉ溶湯をＣＺ法により引き上げて直径：３００ｍｍのシリコン単結晶インゴットを作製し、このインゴットをダイヤモンドバンドソーにより厚さ：８ｍｍに輪切り切断したのち、切削加工により直径：２９０ｍｍ、厚さ：６ｍｍを有する寸法のシリコン単結晶電極基板を作製し、このシリコン単結晶電極基板に、直径：０．３ｍｍの貫通細孔ガス穴を５ｍｍ間隔で形成し、ついで、このシリコン単結晶電極基板をフッ酸、酢酸、硝酸の混合液に５分間浸漬して表面加工層を除去することにより表１に示される量のＢおよびＰを含む本発明プラズマエッチング用シリコン電極板（以下、本発明電極板という）１～１４、比較プラズマエッチング用シリコン電極板（以下、比較電極板という）１～２および従来プラズマエッチング用シリコン電極板（以下、従来電極板という）１～２を作製した。

なお、ＢおよびＰの含有量はフォトルミネッセンス法（冷却された試料にＡｒレーザーを照射し、励起されたフォトルミネッセンス光を回折格子分光器を用いて検出する方法）により測定した。

さらに、予めＣＶＤ法によりＳｉＯ<sub>2</sub>層を表面に形成したウエハを用意した。

#### 【００１１】

この本発明電極板１～１４、比較電極板１～２および従来電極板１～２をそれぞれプラズマエッチング装置にセットし、さらにＳｉＯ<sub>2</sub>層を形成したウエハをプラズマエッチン

グ装置にセットし、

チャンバー内圧力： $1.0^{-1}$  Torr、

エッチングガス組成： $90\text{ sccmCH}_3\text{F} + 4\text{ sccmO}_2 + 150\text{ sccmHe}$ 、

高周波電力：2 kW、

周波数：20 kHz、

の条件で、ウエハ表面の $\text{SiO}_2$ 層のプラズマエッチングを行ない、本発明電極板1～14、比較電極板1～2および従来電極板1～2に設けた貫通細孔ガス穴の長さ（図2においてaで示される部分の長さ）が1 mmとなる時点を使用寿命とし、使用寿命に至るまでにエッチング処理されたウエハの枚数を表1に示した。

【0012】

【表1】

種別		ドーパントの濃度 (ppb)		電極板が寿命に至るま でにエッチングされた ウエハの数（枚）
		B	P	
本発明 電極板	1	3.0	1.0	21110
	2	3.7	0.8	21080
	3	3.7	5.2	20756
	4	4.0	2.0	22153
	5	4.6	1.0	22197
	6	5.0	0.9	23412
	7	5.0	2.0	23213
	8	6.1	1.3	21157
	9	6.0	2.0	21995
	10	6.4	3.5	21033
	11	7.0	3.0	20816
	12	8.0	4.4	23702
	13	8.7	3.9	22983
	14	10.7	5.8	21033
比較電 極板	1	2*	0.3*	18820
	2	12.0*	6.5*	17455
従来電 極板	1	5	—	19020
	2	—	5	17211

【0013】

表1に示される結果から、BおよびPを共に含む本発明電極板1～14は、B、Pを単独で含む従来電極板1～2に比べて、使用寿命が長いことが分かる。また、この発明の範囲から外れた量のBおよびPを共に含む比較電極板1～2は使用寿命が短いので好ましくないことがわかる。

【0014】

実施例2

純度：11NのSi原料を溶解し、BおよびAsを初期ドーピングしてBおよびAsをそれぞれB：1～15ppb、As：1～10ppb含むSi溶湯を作製し、このSi溶湯をCZ法により引き上げて直径：300mmのシリコン単結晶インゴットを作製し、このインゴットをダイヤモンドバンドソーにより厚さ：8mmに輪切り切断したのち、切削加工により直径：290mm、厚さ：6mmを有する寸法のシリコン単結晶電極基板を作製し、このシリコン単結晶電極基板に、直径：0.3mmの貫通細孔ガス穴を5mm間隔で形成し、ついで、このシリコン単結晶電極基板をフッ酸、酢酸、硝酸の混合液に5分間浸漬して表面加工層を除去することにより本発明電極板15～28、比較電極板3～4および従来電極板3を作製した。この時のBおよびAsの含有量はフォトルミネッセンス法により測定した。

さらに、予めCVD法によりSiO<sub>2</sub>層を表面に形成したウエハを用意した。

#### 【0015】

この本発明電極板15～28、比較電極板3～4および従来電極板3をそれぞれプラズマエッチング装置にセットし、さらにSiO<sub>2</sub>層を形成したウエハをプラズマエッチング装置にセットし、実施例1と同じ、

チャンバー内圧力：10<sup>-1</sup>Torr、

エッチングガス組成：90sccmCHF<sub>3</sub> + 4sccmO<sub>2</sub> + 150sccmHe、

高周波電力：2kW、

周波数：20kHz、

の条件で、ウエハ表面のSiO<sub>2</sub>層のプラズマエッチングを行ない、本発明電極板15～28、比較電極板3～4および従来電極板3に設けた貫通細孔ガス穴の長さ（図2においてaで示される部分の長さ）が1mmとなる時点を使用寿命とし、使用寿命に至るまでにエッチング処理されたウエハの枚数を表2に示した。

#### 【0016】

【表 2】

種別		ドーパントの濃度 (ppba)		電極板が寿命に至るま でにエッチングされた ウェハの数 (枚)
		B	As	
本発明 電極板	15	3.0	0.9	20055
	16	3.6	0.8	20987
	17	3.7	5.1	20884
	18	4.0	2.0	21435
	19	4.5	1.0	21978
	20	5.1	0.9	22859
	21	5.0	1.9	23181
	22	6.0	1.2	20897
	23	6.1	2.1	21098
	24	6.4	3.5	21298
	25	7.0	3.1	20534
	26	8.1	4.5	23475
	27	8.7	4.0	22845
	28	10.7	5.9	21857
比較電 極板	3	2*	0.4*	18155
	4	11.7*	6.3*	17211
従来電 極板	3	—	5	17324

## 【0017】

表 2 に示される結果から、B および As を共に含む本発明電極板 15 ～ 28 は、表 1 の B を単独で含む従来電極板 1 および表 2 の As を単独で含む従来電極板 3 に比べて、使用寿命が長いことが分かる。しかし、この発明の範囲から外れた量の B および As を共に含む比較電極板 3 ～ 4 は使用寿命が短いので好ましくないことがわかる。

## 【0018】

## 実施例 3

純度：11N の Si 原料を溶解し、B、P および As を初期ドーブして B、P および As をそれぞれ B：1 ～ 15 ppba、P + As：1 ～ 10 ppba 含む Si 溶湯を作製し、この Si 溶湯を CZ 法により引き上げて直径：300mm のシリコン単結晶インゴットを作製し、このインゴットをダイヤモンドバンドソーにより厚さ：8mm に輪切り切断したのち、切削加工により直径：290mm、厚さ：6mm を有する寸法のシリコン単結晶電極基板を作製し、このシリコン単結晶電極基板に、直径：0.3mm の貫通細孔ガス穴を 5mm 間隔で形成し、ついで、このシリコン単結晶電極基板をフッ酸、酢酸、硝酸の混合液に 5 分間浸漬して表面加工層を除去することにより本発明電極板 29 ～ 33 および比較電極板 5 ～ 6 を作製した。この時の B、P および As の含有量はフォトルミネッセンス法により測定した。

さらに、予めCVD法によりSiO<sub>2</sub>層を表面に形成したウエハを用意した。

【0019】

この本発明電極板29～33および比較電極板5～6をそれぞれプラズマエッチング装置にセットし、さらにSiO<sub>2</sub>層を形成したウエハをプラズマエッチング装置にセットし、実施例1と同じ、

チャンバー内圧力：10<sup>-1</sup>Torr、

エッチングガス組成：90sccmCHF<sub>3</sub> + 4sccmO<sub>2</sub> + 150sccmHe、

高周波電力：2kW、

周波数：20kHz、

の条件で、ウエハ表面のSiO<sub>2</sub>層のプラズマエッチングを行ない、本発明電極板29～33および比較電極板5～6に設けた貫通細孔ガス穴の長さ（図2においてaで示される部分の長さ）が1mmとなる時点を使用寿命とし、使用寿命に至るまでにエッチング処理されたウエハの枚数を表3に示した。

【0020】

【表3】

種別		ドーパントの濃度 (ppb)				電極板が寿命に至るまでにエッチングされたウエハの数(枚)
		B	P	As	P+As	
本発明電極板	29	4.0	1.7	0.3	2.0	20084
	30	4.6	0.9	0.1	1.0	22114
	31	6.3	3.1	0.3	3.4	20987
	32	7.0	2.7	0.4	3.1	20012
	33	8.0	3.9	0.6	4.5	22876
比較電極板	5	2*	0.2*	0.1*	0.3*	17233
	6	12.0*	6.5*	0.7	7.2*	16211

【0021】

表3に示される結果から、B、PおよびAsを共に含む本発明電極板29～33は、表1のBを単独で含む従来電極板1、表1のPを単独で含む従来電極板2および表2のAsを単独で含む従来電極板3に比べて、いずれも使用寿命が長いことが分かる。しかし、この発明の範囲から外れた量のB並びにPおよびAsの合計を共に含む比較電極板5～6は使用寿命が短いので好ましくないことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】プラズマエッチング用シリコン電極板の使用状態を説明するための一部断面概略説明図である。

【図2】プラズマエッチング用シリコン電極板の貫通細孔ガス穴における消耗状態を説明するための断面説明図である。

【符号の説明】

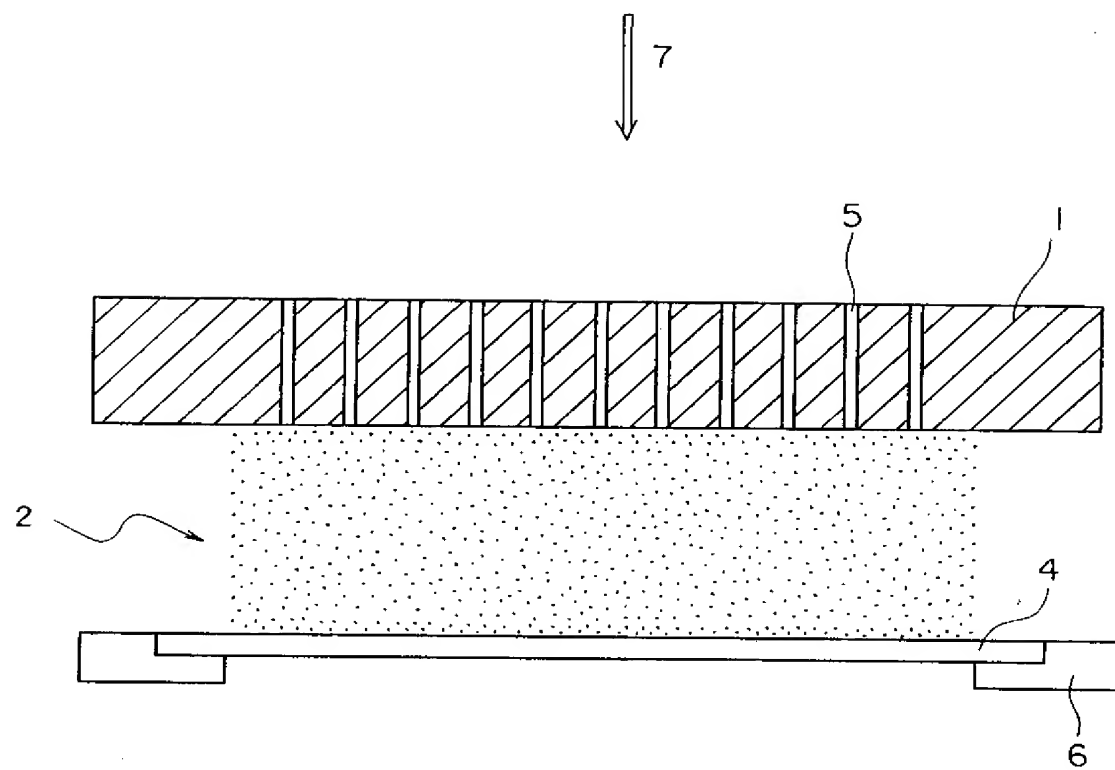
【0023】

- 1 プラズマエッチング用シリコン電極板
- 2 プラズマ
- 3 消耗穴
- 4 ウエハ
- 5 貫通細孔ガス穴

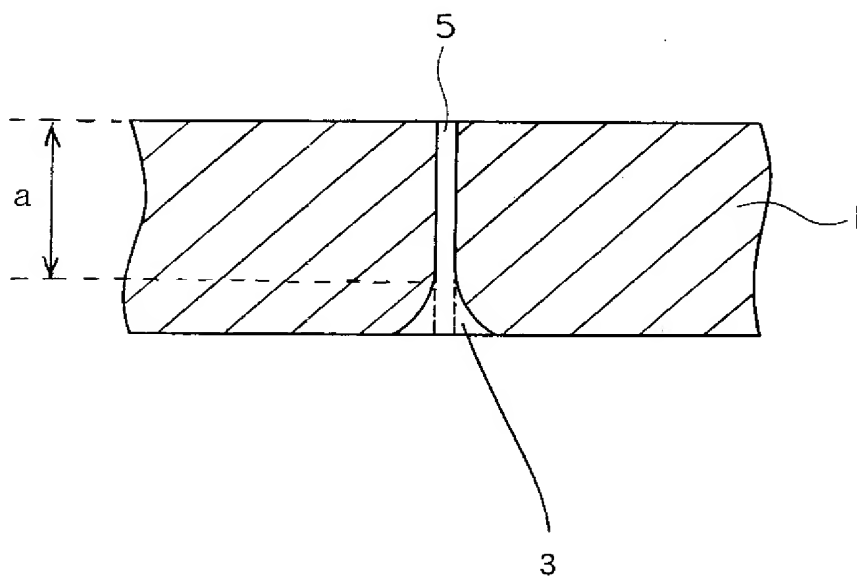
- 6 架台
- 7 エッチングガス

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来よりも長時間使用することができるプラズマエッチング用シリコン電極板を提供する。

【解決手段】 原子比で、ボロン：3～11ppbaを含有し、さらに燐および砒素の内の1種または2種の合計を0.5～6ppbaを含有するシリコン単結晶からなる耐久性に優れたプラズマエッチング用シリコン電極板。

【選択図】 なし

【書類名】	手続補正書
【整理番号】	P6402
【提出日】	平成16年 9月29日
【あて先】	特許庁長官殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2004-234961
【補正をする者】	
【識別番号】	302006854
【氏名又は名称】	三菱住友シリコン株式会社
【補正をする者】	
【識別番号】	000006264
【氏名又は名称】	三菱マテリアル株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100076679
【弁理士】	
【氏名又は名称】	富田 和夫
【発送番号】	093188
【手続補正1】	
【補正対象書類名】	特許願
【補正対象項目名】	提出物件の目録
【補正方法】	追加
【補正の内容】	
【提出物件の目録】	
【物件名】	委任状 1

【添付書類】

279

## 委 任 状

平成16年 9月27日

私は、識別番号100076679（弁理士）富田 和夫 氏  
識別番号100094824（弁理士）鴨井久太郎氏  
を以て代理人として下記事項を委任します。

記

1. 特許出願 特願 2004-108731 号

に関する一切の件並びに本件に関する放棄若しくは取下げ、出願変更、出願  
人名義変更、拒絶査定、不服及び補正却下の決定に対する審判の請求並びに  
取下げ。

2. 上記出願又は

に基づく「特許法第41条第1項及び実用新案法第8条第1項の」優先権主  
張並びにその取下げ。

3. 上記出願の分割出願及び補正却下の決定に対する新たな出願に関する一切の  
件並びに本件に関する上記事項一切。4. 上記出願に関する審査請求、優先審査に関する事情説明書の提出、刊行物の  
提出、実用新案技術評価の請求、証明の請求及び上記出願又は審判請求に関  
する物件の下附を受けること。5. 第1項に関する通常実施権許諾の裁定請求、裁定取消請求並びにそれ等に対  
する答弁、取下其他本件に関する提出書類及び物件の下附を受けること。

6. 上記各項に関し行政不服審査法に基づく書手続を為すこと。

7. 上記事項を処理する為、復代理人を選任及び解任すること。

8. 使用に基づく特例の適用の主張の取下げ。

住 所 東京都港区芝浦一丁目2番1号

三菱住友シリコン株式会社

氏 名

代表取締役 細田直之



## 出願人履歴

3 0 2 0 0 6 8 5 4

20020131

新規登録

5 0 0 5 1 3 3 3 2

東京都港区芝浦一丁目2番1号

三菱住友シリコン株式会社

0 0 0 0 0 6 2 6 4

19920410

住所変更

5 9 1 0 1 9 0 4 7

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

三菱マテリアル株式会社